

Sobre el comportamiento
paramagnético
de los elementos de las Tierras Raras

P O R

A N T O N I O E S P U R Z

En el año 1936 he tenido ocasión de poner de manifiesto en estudios realizados sobre disoluciones diluídas de cloruros de Pr y Nd, la distorsión orbital, producida bajo la influencia del campo eléctrico formado por las moléculas de agua fijadas al ión, cuyo fenómeno contribuye a la variación de las constantes Δ y K .

Los resultados experimentales obtenidos, dan la posibilidad de poder representar de un modo general la susceptibilidad magnética χ , por una serie en T^{-1}

$$\chi = \frac{C_1}{T} + \frac{C_2}{T^2} + \frac{C_3}{T^3} + \dots$$

Debo de agradecer a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, las facilidades que me fueron concedidas para realizar estudios de esta naturaleza en el Instituto Nacional de Física y Química.

INTRODUCCION

Es bien sabido, que el paramagnetismo es una propiedad de los átomos pertenecientes a los elementos de las llamadas familias de transición, a quienes se atribuye un grupo incompleto de electrones. Hund y Van Vleck, valiéndose de la nueva Mecánica cuantista, han llegado a fijar los valores de los «momentos magnéticos espectroscópicos» de cada átomo; la teoría construída por estos autores se basa en el supuesto de encontrarse los átomos en completa libertad, de modo que sus sistemas electrónicos no estén perturbados, circunstancia que rara vez se dá en la naturaleza, pues los enlaces moleculares son frecuentísimos, no solamente cuando se trata de cuerpos en estado sólido, sino también en los gases y líquidos. En esta teoría se atribuye un doble origen al momento magnético, modificando la hipótesis de Bose—Stoner (solo *Spin*); este doble origen consiste en la circulación de los electrones alrededor del núcleo y en la rotación o *Spin* de cada uno. Claro es, que si se supone que la circulación es tan sensible a las acciones de los átomos vecinos, que pueda llegar hasta eliminar su participación en el momento magnético del átomo, solo resta el *Spin*—caso de los primeros elementos de la familia del hierro.—La teoría se encuentra confirmada por los resultados experimentales, en aquellos átomos cuyos electrones momentógenos se encuentran protegidos de las perturbaciones exteriores. El grupo de las tierras raras constituye este caso excepcional, pues los elementos productores del momento magnético pertenecen al grupo 4f, protegidos por los del grupo 0, (5s y 5p) que forman una capa completa de ocho electrones.

Para las restantes familias de transición, el grupo de dichos electrones se encuentra en la misma superficie del átomo, o tan próxima a ella que las trayectorias de circulación son perturbadas por los enlaces químicos.

Por esta razón, en la familia del hierro, la discordancia entre los momentos teóricos y los obtenidos experimentalmente es tan grande, que obliga a formular ciertas hipótesis suplementarias, y cosa parecida ocurre en las demás familias de transición (Pd, Pt y U).

I

RESEÑA HISTORICA

Wiedemann (1865), fué quien primeramente estudió la variación con la temperatura de la susceptibilidad de ciertas disoluciones de sales paramagnéticas, encontrando una ley lineal aproximada:

$$\chi^t = \chi_0 (1 + \alpha t) \quad [1]$$

con un valor medio $\alpha = 0,00325$.

Más tarde, Plessner (1890), confirmó dicha ley, encontrando un valor algo mayor para α , y observó que la susceptibilidad de las sales sólidas paramagnéticas también decrece al aumentar la temperatura. Posteriormente, P. Curie, deduce de sus investigaciones sobre el oxígeno y las disoluciones de iones paramagnéticos, una relación empírica que liga la susceptibilidad paramagnética con la temperatura de un modo sencillo:

$$\chi T = C \quad [2]$$

Langevin en 1905 dió a conocer la teoría paramagnética de los gases, fundándose en que es posible poder calcular estadísticamente la probabilidad del número de moléculas que se

orientan según una dirección determinada, dirección que coincide con las líneas de fuerza de un campo magnético. La susceptibilidad χ_M referida a la molécula gramo según ésta teoría, tiene por valor

$$\chi_M = \frac{\sigma_0^2}{RT} \overline{\cos^2 \alpha} \quad [3]$$

en cuya ecuación. σ_0 es el momento magnético saturado, R la constante de los gases perfectos y α es el ángulo que forma el eje del momento molecular con la dirección del campo, cuyo valor, de acuerdo con la teoría, puede variar de un modo continuo, adquiriendo un promedio $\overline{\cos^2 \alpha} = \frac{1}{3}$

Sustituyendo valores en [3] tenemos:

$$\chi_M T = \frac{\sigma_0^2}{3R} = \text{const} \quad [4]$$

Cuya fórmula recuerda la conocida ley de P. Curie, obtenida empíricamente por este investigador, años antes. La constante de la ecuación [4] es llamada corrientemente *constante de Curie*, para la cual la teoría de Langevin dá el valor indicado en la expresión anterior. De donde se deduce el momento magnético.

$$\sigma_0 = \sqrt{3 R C_M} \quad [5]$$

Al pretender extender esta teoría a los sólidos, se tropieza con la dificultad de ser las acciones mútuas moleculares enormemente mayores que en los gases, y por consiguiente la ecuación introducida por Langevin para calcular la susceptibilidad es preciso modificarla. En la expresión [3] de la susceptibilidad molecular, el valor RT es proporcional a la energía cinética de las moléculas gaseosas, energía que se opone a la acción orientadora del campo magnético; cuando se trata de sólidos, las moléculas se encuentran más próxi-

mas, y el efecto de sus acciones mútuas, equivale a incrementar la energía cinética del sistema. Así, tendríamos corregida la ecuación [3], sin más que agregar un cierto término Ω al factor RT , o sea

$$\chi_M = \frac{\sigma_o^2}{3(RT + \Omega)} \quad [6]$$

Haciendo $\Omega = R\Delta$, siendo Δ una constante positiva independiente de la temperatura, la ecuación anterior se convierte en

$$\chi_M = \frac{\sigma_o^2}{3R(T + \Delta)} \quad [7]$$

Expresión obtenida por Onnes y Perrier que satisface a numerosas sustancias sólidas a bajas temperaturas. Idéntico resultado había sido obtenido años antes por Weiss admitiendo la existencia de un «campo molecular» en los sólidos, hipótesis que ha permitido extender esta teoría a los cuerpos ferromagnéticos con resultados plenamente de acuerdo con la experiencia. Se obtiene así una ley, generalización de la anterior, conocida con el nombre de ley de Curie - Weiss.

$$\chi_M (T + \Delta) = C_M \quad [8]$$

En un estudio reciente de Cabrera y Duperier sobre una serie de cloruros de las triadas Ru, Rh, Pd y Os, Ir, Pt, han demostrado estos autores, que el comportamiento termomagnético de estas sales se separa del previsto por la ley anterior, para seguir la propuesta por ellos:

$$(\chi_M + K) (T + \Delta) = C_M$$

en que el valor de K , se interpreta como una constante día o paramagnética, superpuesta al paramagnetismo, conforme a la ley de Weiss.

En 1911, Weiss puso de manifiesto que los momentos magnéticos moleculares son múltiplos de una unidad fundamental llamada «magnetón». Del estudio de la saturación magnética del hierro y del níquel a bajas temperaturas, realizado por K. Onnes y sus colaboradores, obtuvieron los valores:

$$\begin{aligned}\text{Fe} & \dots\dots\dots 12,360 = 11 + 1,1236 \\ \text{Ni} & \dots\dots\dots 3,370 = 3 + 1,1233\end{aligned}$$

que conducen a un valor medio para el momento unidad de 1123,5 gauss \times cm por mol.

Posteriormente Cabrera, utilizando 160 resultados para los cuales se cumple la ley de Curie - Weiss, encuentra el siguiente valor del «magnetón» de Weiss,

$$\mu_w = 1125,03 \text{ gauss} \times \text{cm por mol}$$

Tomando como más aproximado este resultado, la expresión del momento magnético [5] vendrá dada en unidades Weiss por

$$\frac{n}{w} = \frac{\sqrt{3RC_M}}{1125} = 14,05 \sqrt{C_M}$$

Aplicando los razonamientos de la electrodinámica clásica, a un sistema formado por un electrón girando alrededor del núcleo, se obtiene un momento magnético

$$\mu = \frac{e}{2mc} M$$

siendo M el momento de la cantidad de movimiento del electrón, $\frac{e}{m}$ la conocida relación de carga a masa del electrón y c la velocidad de la luz.

En esta fórmula quedan indeterminados los valores absolutos de μ y M ; pero se hace desaparecer esta indeterminación imponiendo la condición cuantista

$$M = n \frac{h}{2\pi}$$

cuyo valor sustituido en la fórmula anterior conduce a un momento magnético $\mu = n \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi c}$, que parece ser múltiplo exacto del momento unidad que se conoce con el nombre de magnetón de Bohr, cuyo valor calculado es de 5564 gauss \times cm por mol

La relación entre la unidad teórica de Bohr y la experimental de Weiss, vale

$$\frac{\mu_B}{\mu_w} = \frac{5564}{1125} = 4,946$$

II

DEDUCCIONES

La teoría del espectro desarrollada por Hund y la interpretación del para y diamagnetismo a base de la mecánica cuantista por Van Vleck, han modificado la teoría clásica del paramagnetismo.

En la teoría de Langevin, la probabilidad de distribución de ejes magnéticos moleculares es proporcional a $e^{a \cos \alpha}$. Para valores de $a = \frac{\mu H}{kT}$ pequeños, $e^{a \cos \alpha}$ es aproximadamente igual a $1 + a \cos \alpha$ y la relación del momento efectivo $\bar{\mu}$ al molecular μ puede expresarse por

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{a \int_0^\pi \cos^2 \alpha \operatorname{sen} \alpha d\alpha}{\int_0^\pi \operatorname{sen} \alpha d\alpha} = a \cos^2 \alpha$$

Según la mecánica estadística clásica, el ángulo α que forma el eje magnético con la dirección del campo, puede adquirir de un modo continuo valores de 0 a π , resultando un valor medio $\cos^2 \alpha = 1/3$ que, sustituido en la ecuación anterior conduce a: $\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{a}{3}$

Siguiendo el razonamiento cuantista, la libertad del átomo queda restringida en la presencia de un campo, pudiendo tomar solo determinadas orientaciones. Supongamos átomos caracterizados por los números cuantistas L, S, M, para los cuales se cumplen los acoplamientos de acuerdo con la hipótesis de Russell-Saunders, de modo que en el interior de un multiplete el momento angular total J, resultante de los momentos S y L, recorra la serie de valores limitados por.

$$|L-S| \leq J \leq L+S$$

La energía de precesión del átomo bajo la acción de un campo magnético, vendrá representada por la expresión:

$$W_m = Mg \frac{eh}{4\pi m_o c} H$$

teniendo en cuenta que el número cuántico espectroscópico magnético M, puede tomar solo los 5 valores

$$M = J, J-1, \dots, 0, \dots, -J+1, -J$$

De acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann, aquellos estados con un campo de energía bajo serán compensados con los que posean energías más altas, resultando una energía media.

$$\bar{W} = \frac{\sum_{M=J}^{M=-J} W_m e^{-\frac{W_m}{KT}}}{\sum_{M=J}^{M=-J} e^{-\frac{W_m}{KT}}} \quad [9]$$

Por ser la energía W_m muy pequeña frente al factor cinético KT , al hacer el desarrollo en serie de las exponenciales de [9] despreciaremos todos los términos superiores al cuadrático. Por consiguiente solo necesitamos para calcular esta expresión las sumas parciales:

$$\sum_{-J}^{+J} 1 = 2J + 1 \quad \sum_{-J}^{+J} M = 0 \quad \sum_{-J}^{+J} M^2 = \frac{J(J+1)(2J+1)}{3}$$

que substituidas en los desarrollos dan:

$$\bar{W} = \left(\frac{eh}{4\pi m_0 c} \right)^2 H^2 g^2 \frac{J(J+1)}{3KT}$$

De acuerdo con la ecuación Zeemann se puede escribir para la energía media el valor $\bar{W} = \mu_J H$.

$$\mu_J = \frac{H}{3KT} J(J+1) g^2 \left(\frac{eh}{4\pi m_0 c} \right)^2$$

Comparada esta expresión con su homóloga deducida en la teoría de Langevin:

$$\frac{\mu^2}{\mu} = \frac{\mu^2}{3KT} H$$

tenemos

$$\mu^2 = J(J+1) g^2 \left(\frac{eh}{4\pi m_0 c} \right)^2$$

fórmula que da para el momento magnético molecular el valor:

$$\mu = g \sqrt{J(J+1)} \frac{eh}{4\pi m_0 c}$$

o también

$$\mu_B = g \sqrt{J(J+1)} \quad \text{unidades Bohr}$$

$$\mu_W = 4,946 g \sqrt{J(J+1)} \quad \text{» Weiss}$$

En las cuales g es el factor de descomposición de Landé

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Van Vleck ha generalizado la fórmula de Langevin-Debye basándose en la nueva mecánica cuantista, y razonando en la hipótesis de encerrar únicamente en la matriz del momento, elementos cuyas frecuencias sean pequeñas o grandes, comparadas con $\frac{KT}{h}$

Hay que tener en cuenta que este tratamiento del paramagnetismo se refiere únicamente a átomos que cumplan los acoplamientos del tipo Russell-Saunders: los Spin s de todos los electrones se combinan dando una resultante S , e, independientemente, los momentos orbitales l , para dar como resultante L . El momento magnético de un átomo tiene así dos componentes, la de Spin y la Orbital, pudiendo tomar inclinaciones una respecto de la otra según diferentes ángulos. Se da este caso en el «estado normal», cuando el término de reparación $\Delta \nu$, para el multiplete de Spin correspondiente a los valores de $J=L-S \dots L+S$ (permaneciendo constante L y variando S) es pequeño comparado con KT ; a causa de esta flexibilidad en el acoplamiento de L y S , el momento magnético resultante no podemos considerarlo como permanente para todos los estados normales, por cuya razón, el término correctivo $N\alpha$ introducido por Van Vleck debe de ser conservado en la fórmula:

$$\chi = \frac{N \mu^2}{3KT} + N\alpha \quad [10]$$

$$\mu^2 = \frac{\sum_{jm} \mu^2(j,j) e^{-\frac{W_{nj}}{KT}}}{\sum_{jm} e^{-\frac{W_{nj}}{KT}}} \quad \text{siendo}$$

la media cuadrática del momento μ , para el promedio de tiempo μ^2 (jj). Este valor, resulta de promediar sobre todos los niveles componentes del estado normal, de acuerdo con el factor de Boltzmann $e^{-\frac{W_{nj}}{KT}}$

El término $N_{\mu}^{\bar{}}$ se compone de dos partes, una de ellas se debe a los elementos de alta frecuencia del momento paramagnético y siendo la otra un puro efecto diamagnético; es decir:

$$N_{\alpha}^{\bar{}} = \frac{2}{3} N \sum_{n'=n} \frac{|m^0(n;n')|^2}{h \nu(n';n)} - \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum \bar{r}^2 \quad [11]$$

Sustituyendo este valor en la fórmula [10], la ecuación completa de Van Vleck queda expresada por

$$\chi_M = \frac{N_{\mu}^{\bar{2}}}{3KT} + \frac{2}{3} N \sum_{n'=n} \frac{|m^0(n;n')|^2}{h \nu(n';n)} - \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum \bar{r}^2$$

Sean ahora los tres casos siguientes;

a) Intervalos de multiplete de Spin pequeños comparados con KT .

En ausencia de un campo magnético, el momento angular resultante dado por $L+S$, es constante en magnitud y dirección. El vector magnético se expresa por $L+2S$ (puesto que el momento de Spin magnético es doble del momento Spin mecánico) que, como sabemos, no permanece constante en dirección, debido a la continua precesión de L y S sobre J . De acuerdo con Van Vleck, únicamente los elementos periódicos producen otros momentos magnéticos $m = -\beta (L + 2S)$ por átomo, con aquellos otros asociados con las precesiones de S y L sobre J . Así, cuando los intervalos $\Delta \alpha$ del multiplete de Spin son pequeños comparados con KT (lo cual equivale a decir que las precesiones de S y L sobre J , son lentas) estos elementos periódicos son todos ellos del tipo de baja frecuencia, quedando por tanto excluidos los de alta frecuencia, que van

contenidos en el primer término del segundo miembro de [11]. Si además fuese pequeña la parte diamagnética, daría por resultado que el segundo miembro de dicha ecuación fuese despreciable y la susceptibilidad vendría dada por la [10], excluyendo naturalmente su segundo término $N\bar{\alpha}$.

Así, en ausencia de elementos de alta frecuencia se tendrá $\mu = -\beta (L + 2S)$, es decir,

$$\bar{\mu}^2 = (4S^2 + L^2 + 4LS) \beta^2 \quad [12]$$

En esta expresión se anulará el último término cuando los campos sean intensos, puesto que la acción mutua de S y L será pequeña y habrán de ser cuantizados separadamente en relación con el campo. Por otra parte, puede demostrarse el anulamiento estadístico del producto L. S aunque se trate de campos débiles; así pues sustituyendo S^2 y L^2 por los productos $S(S+1)$ y $L(L+1)$, tendremos:

$$\bar{\mu}^2 = [4S(S+1) + L(L+1)] \beta^2 \quad [13_a]$$

y la ecuación de susceptibilidad, en tales circunstancias, se convierte en

$$\chi_M = \frac{N\beta^2}{3KT} [4S(S+1) + L(L+1)] \quad [13_b]$$

siendo β el magnetón de Bohr.

b) Intervalos de multiplete grandes comparados con K T.

En estas condiciones, el estado normal es dado por una componente que tenga la menor de las energías posibles; por tanto se puede suprimir el promedio en la [12]. Los elementos matriciales del vector magnético serán todos del tipo de alta frecuencia, salvo cuando $\Delta J = 0$. Para este caso, Van Vleck demuestra la fórmula:

$$\mu^2 = \beta^2 \left[\frac{L \cdot J}{J(J+1)} + 2 \frac{S \cdot J}{J} \right]$$

la cual se reduce a

$$\mu^2 = g^2 \beta^2 J(J+1)$$

donde g es el factor de Landé.

La ecuación completa para la susceptibilidad resulta ser

$$\chi_m = \frac{Ng^2B^2J(J+1)}{3KT} + N\alpha \quad [14]$$

El valor $N\alpha$, una vez despreciada la parte diamagnética, la da Van Vleck apoyándose en el término de segundo orden de Zeemann. En efecto, esta parte viene de la componente de m perpendicular a J , que en este caso solo contribuye a la susceptibilidad en la parte independiente de la temperatura, con preferencia a la parte de Curie como en el caso anterior.

La expresión de Van Vleck es:

$$N\alpha = \frac{N\beta^2}{6(2J+1)} \left[\frac{F(J+1)}{2h\nu(J+1;J)} - \frac{F(J)}{h\nu(J;J-1)} \right] \quad [15]$$

en donde, para abreviar, se ha escrito

$$F(J) = \frac{1}{J} [(S+L+1)^2 - J^2] [J - (S-L)^2]$$

En los casos frecuentes de tipo normal, y valores máximo o mínimo de J , y en donde, además, el multiplete sea invertido o regular, se anulan respectivamente el primero o el segundo término de [15].

c) Intervalos de multiplete comparables con KT .

El caso intermedio en que los intervalos de multiplete $\Delta\nu$ son comparables con KT , significa que también el valor de J es comparable con KT . Se postula que el número total de átomos se distribuye en subgrupos de átomos N_j caracterizados cada uno por el respectivo valor de J_j ; es decir $N = N_{j_1} + N_{j_2} + N_{j_3} + \dots$

La contribución a la susceptibilidad de cada uno de estos subgrupos la da [14] sin más que sustituir N por el respecti-

vo subgrupo N_j , El número de átomos de cada uno de estos tipos lo dará la expresión $(2J+1)e^{-\frac{W_j}{NT}}$ puesto que para un valor dado de J el número de estados con momentos magnéticos diferentes es $2J+1$.

Van Vleck obtiene la expresión:

$$\chi_M = \frac{N \sum_{L-S}^{L+S} \left[g^2 \beta^2 J(J+1) / 3KT + \alpha_J \right] (2J+1) e^{-\frac{W_j}{KT}}}{\sum (2J+1) e^{-\frac{W_j}{KT}}}$$

donde los subíndices en g y α significan que se trata de funciones explícitas de J . Esta ecuación se reduce para los multipletes muy estrechos a la [13].

EFFECTOS DE INTERACCION

La energía potencial de un electrón en un átomo, sometido al campo de los átomos que le rodean, puede ser expresado por una serie de potencias de las coordenadas referidas al centro del átomo. Esta serie quedará reducida a:

$$V = Ax^2 + By^2 + Cz^2$$

al desaparecer los términos de primer orden, por dar los átomos que le rodean un campo eléctrico medio nulo; también son despreciables los términos superiores al cuadrático por ser las distancias muy pequeñas.

Podemos considerar los siguientes casos: 1.º) $A=B=C$; el campo es simétrico respecto del centro del átomo, comportándose los iones magnéticamente como libres; 2.º) si $A=B$ el eje Z funciona como eje de simetría y por consiguiente las constantes del momento magnético son debidas únicamente a la componente L_z . Si el campo magnético es suficientemente intenso de modo que los estados L_z resulten debidamente separados, la susceptibilidad quedará expresada por

$\chi = \frac{L^2}{3KT}$ para los más bajos estados correspondientes a $L_z = L$ con $M_l = \pm L$. 3.º) Cuando los coeficientes A, B, C, son diferentes, el momento angular magnético se conserva, desapareciendo completamente la degeneración o reentrada en las órbitas.

La contribución del momento orbital al paramagnetismo, depende como hemos visto del tipo de frecuencia; así, cuando la separación de los niveles es grande comparada con KT , ($\Delta \nu$ mayor que 10^3 longitudes de onda por cm, a la temperatura ordinaria) será aquélla despreciable. En cambio si la separación de los niveles es comparable con KT , la contribución puede ser grande, y si es mucho menor que KT , esta contribución resulta máxima. El Spin, solo es afectado indirectamente por los campos eléctricos producidos por la interacción entre el momento *Orbital* L y el de *Spin* S ; si esta acción es pequeña (caso de los intervalos estrechos de multiplete) el Spin contribuye máximamente a la susceptibilidad, tendiendo a extinguirse el momento orbital.

Representemos por $h\nu_{sep}$ la energía de separación de los niveles producida por un campo asimétrico, y por $h\nu(jj)$ la separación del multiplete ordinario. En el supuesto de iones libres se ha obtenido [13 a].

$$\mu_B = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad \text{para } h\nu(jj) \ll KT$$

En las condiciones supuestas, un ión perturbado por un campo asimétrico, suprime prácticamente la degeneración L , siendo despreciable su contribución a la susceptibilidad para

$$h\nu_{sep} \gg KT$$

De este modo contribuye normalmente a la susceptibilidad solo el Spin S , dando un momento magnético.

$$\mu_B = \sqrt{4S(S+1)} \quad \text{para } |h\nu(j;j')|^2 \ll KTh\nu_{ep}$$

En los cuerpos sólidos, se supone que los campos eléctricos

cos producidos por los átomos vecinos son comparables a los campos cristalinos, sin ser necesario llegar al concepto del cristal. De manera parecida, en las disoluciones existen esta clase de campos, al producirse asimetrías según las diferentes asociaciones polares del disolvente con el catión.

Las estructuras electrónicas de los complejos han sido interpretadas por Sidgwick, el cual supone que durante la formación de un compuesto de coordinación, el átomo central tiende a adquirir la configuración electrónica externa del gas noble anterior más próximo, siendo los átomos agregados, bien en forma de grupos o moléculas por covalencia, al átomo central nuclear. Esta interpretación de Sidgwick es aceptada hoy día; habiendo construido a base de ella reglas empíricas varios investigadores, cuya aplicación dá resultados concordantes con los obtenidos experimentalmente. Entre estos autores se encuentran: Fowler (1), Welo y Baudisch (2), Bose (3), Cabrera (4), Ray, etc.

Un detallado estudio del efecto de los campos cristalinos sobre las susceptibilidades, basándose en los trabajos de Bethe (5) y Van Vleck, ha sido hecho por Penney y Schlapp para el Pr y el Nd en la familia de las tierras raras; y sobre el Ni, Cr y Co, en el grupo del hierro. La teoría está de acuerdo con los resultados experimentales, cuando se supone en el campo una simetría rómbica, representada por el potencial:

$$V = D(x^4 + y^4 + z^4) + Ax^2 + By^2 - (A+B)z^2$$

siendo dominante el término D que representa la simetría cúbica.

El caso del Pr y Nd se presenta sencillo, por ser suficiente una simetría cúbica del campo, quedando por consiguiente reducido el Hamiltoniano a:

$$V = D \Sigma (x^4 + y^4 + z^4) + H \mu_z$$

en cuya expresión μ_z es la componente del momento magnético a lo largo del campo magnético H.

En el caso del Pr se obtiene un gran acuerdo con la experiencia, quedando explicadas las desviaciones de la ley de Curie---Weiss en un gran intervalo de bajas temperaturas, dando a D un valor que corresponde a un amplio desdoblamiento producido por un campo cristalino de 389 cm^{-1}

Para temperaturas más altas ($100\text{--}300^\circ\text{K}$) $\frac{1}{\chi}$ es proporcional a $T + \Delta$, con un valor calculado de $\Delta = 25^\circ$ muy próximo al experimental (32° el obtenido por Gorter y Hass para el $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y 29° el obtenido por nosotros para el Pr Cl_3).

- (1) Fowler.—Trans. Faraday, Soc 19, 459 (1923-24)
- (2) Welo and Baudisch. —Nature., 116, 606 (1925).
- (3) Bose.—Zeits; Phys., 35, 213 (1925) y 43, 864 (1927),
- (4) Cabrera.—Jour de Phys, 6, 276 (1925).
- (5) H. Bethe—Ann der Physik, 3. 138 (1929).